

**INK FOR INK-JET PRINTING****Publication number:** JP11172170**Publication date:** 1999-06-29**Inventor:** WATANABE KAZUAKI; WAGI MINORU**Applicant:** SEIKO EPSON CORP; MIKUNI COLOR WORKS**Classification:****- international:** B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00; B41J2/01;  
B41M5/00; C09D11/00; (IPC1-7): C09D11/00;  
B41J2/01; B41M5/00**- European:****Application number:** JP19970344950 19971215**Priority number(s):** JP19970344950 19971215

Report a data error here

**Abstract of JP11172170**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject ink capable of keeping its high chromatic and coloring properties and improving its light resistance without reducing its preservation stability and without impairing its head nozzle-clogging property. **SOLUTION:** This ink is obtained by including (A) an organic pigment and (B) a water-soluble resin dispersant, the pigment being reformed by using (D) 0.1 to 30.0 wt.% of metal compound based on (C) the pigment before reformation. Preferably, the component D is at least one of an oxide and hydroxide of metal e.g. titanium, zinc and ferrum and a salt thereof, the component A is treated with the component B and the component B is contained in a content of 0.5 to 50.0% per the component A and is neutralized with alkali, and the component B is a carboxylic resin with an acid value of 50 to 300 and is a polymer with a number-average molecular weight of 2,000 to 20,000 containing  $\geq 35\%$  of styrene unit and/or  $\alpha$ -methylstyrene unit.

Data supplied from the esp@cnet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172170

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-344950

(22) 出願日 平成9年(1997)12月15日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 591064508

御国色素株式会社

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1

(72) 発明者 渡辺 和昭

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 和木 稔

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御国色素株式会社内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【課題】 有機顔料の長所である高彩度および高着色性を維持し、ヘッドノズルの目詰まり特性・保存安定性を損うことなく、欠点である耐光性を改善したインクジェット記録用インクをうる。

【解決手段】 水性媒体中に少なくとも有機顔料 (I) と水溶性樹脂分散剤とを含むインクジェット記録用インクであって、有機顔料 (I) が、改質前の有機顔料 (I) に対して金属化合物を 0.1~30.0 重量% 使用して改質されていることを特徴とするインクジェット記録用インクを用いる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性媒体中に少なくとも有機顔料 (I) と水溶性樹脂分散剤とを含むインクジェット記録用インクであって、有機顔料 (I) が、改質前の有機顔料 (I I) に対して金属化合物を 0. 1～30. 0 重量%使用して改質されていることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】 金属化合物が、チタン、亜鉛、鉄、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、銅、セリウム、スズ、クロム、鉛、タングステン、バリウム、ベリリウム、モリブデン、ケイ素、マグネシウム、カドミウム、マンガン、ジルコニウム、イットリウム、アンチモンから選ばれた金属の酸化物、水和酸化物およびそれらの塩の 1 種以上である請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 3】 有機顔料 (I) が水溶性樹脂分散剤で処理されており、有機顔料 (I) に対して水溶性樹脂分散剤が 0. 5～50. 0 重量%含有され、アルカリ中和されている請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 4】 水溶性樹脂分散剤が、カルボキシル基を有する酸価 50～300 の樹脂であり、スチレン単位および (または)  $\alpha$ -メチルスチレン単位を 35 重量%以上含有する重量平均分子量が 2000～20000 の重合体である請求項 1、2 または 3 記載のインクジェット記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット記録用インクに関する。さらに詳しくは、ヘッドノズルの目詰まり特性・保存安定性を損うことなく耐光性に優れたインクジェット記録用インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、インクジェット記録用インクは、染料系のものを中心に用いられてきている。これらのインクは染料の性質上、印字物の耐光性や耐水性がわるく、印字品質の面で劣っている。

【0003】 そこで、前記の欠点を解決するために顔料を分散したインクを用いることが提案されている。

【0004】 しかしながら、太陽の紫外線などに長時間耐えうる耐光性の良好な有機顔料は少なく、また分散が困難であったり、不十分なためにヘッドノズルを目詰まりさせる問題が発生している。

【0005】 これらの欠点を解消する方法として、親水性部分と疎水性部分とからなる重合体を分散剤に用いることにより、顔料を細かく分散し安定化させることによりノズルの目詰まり問題を解決させる方法 (特開昭 56-157468 号公報) や、ポリマー分散剤と尿素、糖アルコールとの組み合わせにより凝集を防止し、ノズルの再溶解性を向上させる方法 (特開平 4-85375 号

公報)、さらには同様の問題を解決するためにスルホンおよび低分子量ポリエチレングリコールを含む顔料インク (特開平 8-333530 号公報) などが数多く提案されている。

【0006】 しかし、かかる方法によってえられた顔料インクは、ノズルの目詰まりや保存安定性がある程度改善できたとしても耐光性が劣っていたりして、品質的に満足のいくところまで至っていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、有機顔料の長所である高彩度および高着色性を維持し、ヘッドノズルの目詰まり特性・保存安定性を損うことなく、欠点である耐光性を改善したインクジェット記録用の顔料インクを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水性媒体中に少なくとも有機顔料 (I) と水溶性樹脂分散剤とを含むインクジェット記録用インクであって、前記有機顔料

(I) が、改質前の有機顔料 (II) に対して金属化合物を 0. 1～30. 0% (重量%、以下同様) 使用して改質されていることを特徴とするインクジェット記録用インク (請求項 1)、金属化合物が、チタン、亜鉛、鉄、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、銅、セリウム、スズ、クロム、鉛、タングステン、バリウム、ベリリウム、モリブデン、ケイ素、マグネシウム、カドミウム、マンガン、ジルコニウム、イットリウム、アンチモンから選ばれた金属の酸化物、水和酸化物およびそれらの塩の 1 種以上であるインクジェット記録用インク (請求項 2)、有機顔料 (I) が水溶性樹脂分散剤で処理されており、有機顔料 (I) に対して水溶性樹脂分散剤が 0. 5～50. 0% 含有され、アルカリ中和されているインクジェット記録用インク (請求項 3)、および水溶性樹脂分散剤が、カルボキシル基を有する酸価 50～300 の樹脂であり、スチレン単位および (または)  $\alpha$ -メチルスチレン単位を 35% 以上含有する重量平均分子量が 2000～20000 の重合体であるインクジェット記録用インク (請求項 4) に関する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のインクジェット記録用インクに使用することが可能な有機顔料 (II) は、たとえばアゾレーキ、不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料類; フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、蛍光顔料、真珠光沢顔料などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは 2 種以上併用することも可能である。

【0010】 有機顔料 (II) は、これに対して 0. 1～

(3)

3

30.0%、好ましくは0.5~28.0%の金属化合物が使用され改質されて有機顔料(I)にされる。改質は、有機顔料(II)の表面または内部に金属化合物が微粒子で吸着または含有されている状態であるのが好ましい。

【0011】前記金属化合物としては、チタン、亜鉛、鉄、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、銅、セリウム、スズ、クロム、鉛、タングステン、バリウム、ベリリウム、モリブデン、ケイ素、マグネシウム、カドミウム、マンガン、ジルコニウム、イットリウム、アンチモンから選ばれた1種または2種以上の金属の酸化物、水和酸化物およびそれらの塩の1種以上があげられる。これらは有機顔料(II)の改質用に単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0012】改質方法としては、金属化合物を溶解またはコロイド状に分散せしめ、有機顔料(II)とともに析出させる方法などがあるが、とくに限定はない。

【0013】有機顔料(I)は水溶性樹脂分散剤で処理されているのが好ましい。たとえばアゾ顔料などの合成工程中に処理する方法、有機顔料(II)を溶解させたのち金属化合物と析出させるとき処理する方法などがあるが、とくに限定はない。これらの方法によって処理された有機顔料(I)を用いることにより、格段に分散性が向上しているために、分散工程が短時間で済み、作業効率がよくなる。

【0014】前記水溶性樹脂分散剤としては、カルボキシル基を有する酸価50~300、さらには80~250の樹脂が好ましく、スチレン単位および(または)α-メチルスチレン単位を35%以上含有する重量平均分子量が2000~20000、さらには2500~15000の重合体が好ましい。前記水溶性樹脂分散剤の酸価が小さすぎるばあいには、アルカリ中和での水溶化が難しく、また、大きすぎるばあいには、乾燥後の耐水性がわるくなる傾向がある。また、スチレン単位および

(または)α-メチルスチレン単位の割合が少なすぎるばあいには、コストが高くなり、重合時の共重合性がわるく、分散性能に劣る傾向にある。さらに、重量平均分子量が小さすぎても大きくても分散性能に劣る傾向にある。

【0015】前記水溶性樹脂分散剤の具体例としては、たとえばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル(C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>程度の低級アルキルエステル、以下同様)共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体など；たとえばスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-α-メチルスチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル-マレイン酸共重合体など；たとえばスチレン-アクリル酸エ

4

ステルスチレンスルホン酸共重合体、スチレン-メタクリルスルホン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちではスチレン-アクリル酸系(スチレンとアクリル酸を含む系)からの共重合体が分散性能が高い点から好ましい。

【0016】前記水溶性樹脂分散剤の使用量としては、有機顔料(I)に対して0.5~50.0%、さらには2.0~45.0%であるのが好ましく、アルカリ中和して用いられる。

【0017】前記アルカリ中和に使用する塩基性物質としては、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルホリンなどの有機アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属塩などがあげられる。これは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】なお、分散時に必要に応じて分散性や顔料の湿潤効果をより向上させるために樹脂や界面活性剤などを加えてもよい。

【0019】前記樹脂としては前記以外の水溶性樹脂があげられ、前記界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤(たとえばアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなど)、ノニオン系界面活性剤(たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン付加アセチレングリコールなど)、カチオン系界面活性剤(たとえば脂肪族アミン塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩など)があげられる。

【0020】また、水溶性高沸点有機溶剤を添加することによってノズルの目詰まり防止や再溶解性の向上、保存安全性および印字品質を向上させることができる。具体例としては、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、ポリグリセリン、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、モノエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチ

(4)

5

ルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。添加量としては、インク系に対して3～30%、好ましくは5～15%である。

【0021】さらに、目的とする顔料インクの物性を向上させるためにグルコール、ガラクトース、マルチトール、シクロデキストリンなどの糖類、安息香酸メチル、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オンなどの防腐防黴剤、リン酸二水素カリウムなどのpH調整剤、エマルジョン、粘度調整剤、消泡剤その他公知の添加剤を適宜加えてもかまわない。

【0022】本発明のインクの調製は、まず顔料を高濃度で分散させて、あとで有機溶剤や印字特性に必要な添加剤を加えるのが好ましい。すなわち、水溶性樹脂分散剤で処理された有機顔料(I)に、塩基性物質、添加剤および水などを配合し、分散機を用いて物理的に破碎 \*

## 実施例1

(分散液調製)

改質顔料PY-17

(有機顔料(II)に対して酸化亜鉛10%で改質し、スチレン-アクリル酸

共重合樹脂20%で処理したもの)

25%アンモニア水

エチレングリコール

イオン交換水

前記配合物をディゾルバーで1500rpm・3時間攪拌したのち、0.7mmガラスビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない、分散させた。さらに、これを25000Gで5分間遠心分離することにより、粗大粒子を除去した。

## 【0027】(インク調製)

前記分散液 20.0部

グランドールPP-1000 7.0

(大日本インキ(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分45%)

マルチトール 7.0

グリセリン 10.0

2-ピロリドン 2.0

イオン交換水 残量

前記成分を1時間攪拌してインク化した。

## 【0028】実施例2

(分散液調製)

改質顔料PY-74 25.0部

(有機顔料(II)に対して塩化セリウム15%で改質し、スチレン-アクリル酸共重合樹脂30%で処理したもの)

モノエタノールアミン 1.5

ジエチレングリコール 4.0

イオン交換水 69.5

前記配合物をディゾルバーで1500rpm・3時間攪

6

\*し、水中に細かく分散させる。しかるのち、水溶性高沸点有機溶剤や水などで希釈してインク化するのが効率よく好ましい。

【0023】これらを配合したものを分散させる分散機としては、通常の分散機であればよく、たとえばロールミル、ボールミル、サンドミル、ニーダー、超音波分散機などの公知の分散機があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】さらに、遠心分離やフィルター処理により粗大粒子を除去することができ、より一層品質を向上させることが可能である。

## 【0025】

【実施例】つぎに本発明のインクジェット記録用インクを実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

## 【0026】

25.0部(重量部、以下同様)

3.0

3.5

68.5

拌したのち、0.7mmガラスビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない、分散させた。さらに、これを25000Gで5分間遠心分離することにより、粗大粒子を除去した。

## 30 【0029】(インク調製)

前記分散液 20.0部

マイクロジェルE-5002 4.0

(日本ペイント(株)製、アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分30%)

フラクトース 8.0

尿素 15.0

ポリエチレングリコール#400 5.5

イオン交換水 残量

前記成分を1時間攪拌してインク化した。

## 40 【0030】実施例3

(分散液調製)

改質顔料PY-109 25.0部

(有機顔料(II)に対して酸化マグネシウム12%で改質し、スチレン-アクリル酸共重合樹脂25%で処理したもの)

モルホリン 2.5

エチレングリコール 4.2

イオン交換水 68.3

前記配合物をディゾルバーで1500rpm・3時間攪拌したのち、0.7mmガラスビーズを80%充填した

50

(5)

7

サンドミルにて3パス処理を行ない分散させた。さらに、これを25000Gで5分間遠心分離することにより、粗大粒子を除去した。

## 【0031】(インク調製)

前記分散液 20.0部  
 ジョンクリル90 5.2  
 (ジョンソンポリマー(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分47%)

グルコース 12.0  
 チオジグリコール 6.5  
 イオン交換水 残量

前記成分を1時間攪拌してインク化した。

## 【0032】実施例4

(分散液調製)

改質顔料PR-122 25.0部  
 (有機顔料(II)に対して硫酸ジルコニウム22%で改質し、スチレン-アクリル酸共重合樹脂30%で処理したもの)

トリイソプロパノールアミン 2.0  
 エチレングリコール 5.6  
 イオン交換水 67.4

前記配合物をディゾルバーで1500rpm・3時間攪拌したのち、0.7mmガラスビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない分散させた。さらに、これを25000Gで5分間遠心分離することにより、粗大粒子を除去した。

## 【0033】(インク調製)

前記分散液 20.0部  
 SAE1014 6.3  
 (日本ゼオン(株)製、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分40%)

ガラクトース 8.0  
 プロピレングリコール 7.5  
 イオン交換水 残量

前記成分を1時間攪拌してインク化した。

## 【0034】実施例5

(分散液調製)

改質顔料PB-15:3 25.0部  
 (有機顔料(II)に対して塩化アルミニウム18%で改質し、スチレン-アクリル酸共重合樹脂20%で処理したもの)

10%水酸化ナトリウム 4.5  
 エチレングリコール 3.2  
 イオン交換水 67.3

前記配合物をディゾルバーで1500rpm・3時間攪拌したのち、0.7mmガラスビーズを80%充填した\*

ODの低下が5%未満  
 ODの低下が5%以上20%未満  
 ODの低下が20%以上50%未満  
 ODの低下が50%以上

8

\*サンドミルにて3パス処理を行ない分散させた。さらに、これを25000Gで5分間遠心分離することにより、粗大粒子を除去した。

## 【0035】(インク調製)

前記分散液 20.0部  
 ポリゾールAP604 7.8  
 (昭和高分子(株)製、アクリル樹脂エマルジョン、樹脂成分40%)

マルトース 15.0  
 1,3ブタンジオール 6.0  
 ジグリセリン 3.3  
 イオン交換水 残量

前記成分を1時間攪拌してインク化した。

## 【0036】比較例1

改質顔料PY-17を用いしないで従来の有機顔料(II)を使用した以外は、実施例1と同様にしてインクを製造した。

## 【0037】比較例2

改質顔料PY-74を用いしないで従来の有機顔料(II)を使用した以外は、実施例2と同様にしてインクを製造した。

## 【0038】比較例3

改質顔料PY-109を用いしないで従来の有機顔料(II)を使用した以外は、実施例3と同様にしてインクを製造した。

## 【0039】比較例4

改質顔料PR-122を用いしないで従来の有機顔料(II)を使用した以外は、実施例4と同様にしてインクを製造した。

## 【0040】比較例5

改質顔料PB-15:3を用いしないで従来の有機顔料(II)を使用した以外は、実施例5と同様にしてインクを製造した。

【0041】前記でえられたインクを次のように評価した。

【0042】なお、テストに用いた試験検体は、インクジェットプリンターMJ700V2C(セイコーエプソン(株)製)を用いて、インクジェット用光沢フィルム(同社製)に印刷したものを使用した。

## 【0043】評価1(耐光性評価)

各インクを100%dutyで評価メディア上にベタ印刷し、耐光性試験機(キセノンウエザオメーター・アトラス(株)製)でキセノン光を照射した。初期と500時間照射後の光学濃度(以下、ODと記す)をそれぞれ測定し、以下に示す基準に従って評価した。

## 【0044】

◎  
 ○  
 △  
 ×

(6)

9

10

【0045】評価2（インクの保存安定性）

\*を測定し、以下に示す基準に従って評価した。

各インクをサンプル瓶に密栓して70℃の常温層中に1

【0046】

週間放置した。放置前後のインクの粘度および平均粒径\*

粘度および平均粒径の変化が5%未満	◎
粘度および平均粒径の変化が5%以上10%未満	○
粘度および平均粒径の変化が10%以上20%未満	△
粘度および平均粒径の変化が20%以上	×

結果を表1に示す。

※【表1】

【0047】

※

表 1

実施例番号	評価1	評価2
1	○	◎
2	○	△
3	◎	○
4	◎	○
5	◎	◎
比較例1	×	◎
比較例2	△	△
比較例3	○	○
比較例4	○	○
比較例5	○	◎

【0048】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用インクを用いると、金属化合物で改質された有機顔料を使用することにより、有機顔料の長所である高彩度および高着色

性を維持し、ヘッドノズルの目詰まり特性・保存安定性を損うことなく、欠点である耐光性を改善したインクジェット記録用インクをうることができる。